

## 特 許 協 力 条 約

PCT

REC'D 24 SEP 2004

WIPO

PCT

特許性に関する国際予備報告 (特許協力条約第二章)

(法第12条、法施行規則第56条)

[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 LMFP0302	今後の手続きについては、様式PCT/IPEA/416を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP03/07604	国際出願日 (日.月.年) 16.06.2003	優先日 (日.月.年) 17.06.2002
国際特許分類 (IPC) Int. Cl <sup>7</sup> B23K35/363、1/19		
出願人 (氏名又は名称) 住友軽金属工業株式会社		

1. この報告書は、PCT35条に基づきこの国際予備審査機関で作成された国際予備審査報告である。  
法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
3. この報告には次の附属物件も添付されている。
- a ☐ 附属書類は全部で                      ページである。
- ☐ 補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関が認めた訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面の用紙 (PCT規則70.16及び実施細則第607号参照)
- ☐ 第I欄4. 及び補充欄に示したように、出願時における国際出願の開示の範囲を超えた補正を含むものとこの国際予備審査機関が認定した差替え用紙
- b ☐ 電子媒体は全部で                      (電子媒体の種類、数を示す)。  
配列表に関する補充欄に示すように、コンピュータ読み取り可能な形式による配列表又は配列表に関連するテーブルを含む。 (実施細則第802号参照)

4. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- ☒ 第I欄 国際予備審査報告の基礎
- ☐ 第II欄 優先権
- ☐ 第III欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- ☐ 第IV欄 発明の単一性の欠如
- ☒ 第V欄 PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- ☐ 第VI欄 ある種の引用文献
- ☐ 第VII欄 国際出願の不備
- ☐ 第VIII欄 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 16.01.2004	国際予備審査報告を作成した日 01.09.2004	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員)  木村 孔一	4X 8315
電話番号 03-3581-1101 内線 3435		

様式PCT/IPEA/409 (表紙) (2004年1月)

BEST AVAILABLE COPY

第I欄 報告の基礎

1. この国際予備審査報告は、下記に示す場合を除くほか、国際出願の言語を基礎とした。

☐ この報告は、\_\_\_\_\_語による翻訳文を基礎とした。  
それは、次の目的で提出された翻訳文の言語である。

- ☐ PCT規則12.3及び23.1(b)にいう国際調査  
☐ PCT規則12.4にいう国際公開  
☐ PCT規則55.2又は55.3にいう国際予備審査

2. この報告は下記の出願書類を基礎とした。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差替え用紙は、この報告において「出願時」とし、この報告に添付していない。)

☒ 出願時の国際出願書類

☐ 明細書

第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
第 \_\_\_\_\_ ページ\*、 付けて国際予備審査機関が受理したもの  
第 \_\_\_\_\_ ページ\*、 付けて国際予備審査機関が受理したもの

☐ 請求の範囲

第 \_\_\_\_\_ 項、 出願時に提出されたもの  
第 \_\_\_\_\_ 項\*、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
第 \_\_\_\_\_ 項\*、 付けて国際予備審査機関が受理したもの  
第 \_\_\_\_\_ 項\*、 付けて国際予備審査機関が受理したもの

☐ 図面

第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 出願時に提出されたもの  
第 \_\_\_\_\_ ページ/図\*、 付けて国際予備審査機関が受理したもの  
第 \_\_\_\_\_ ページ/図\*、 付けて国際予備審査機関が受理したもの

☐ 配列表又は関連するテーブル

配列表に関する補充欄を参照すること。

3. ☐ 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図  
☐ 配列表(具体的に記載すること) \_\_\_\_\_  
☐ 配列表に関連するテーブル(具体的に記載すること) \_\_\_\_\_

4. ☐ この報告は、補充欄に示したように、この報告に添付されかつ以下に示した補正が出願時における開示の範囲を超えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c))

☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図  
☐ 配列表(具体的に記載すること) \_\_\_\_\_  
☐ 配列表に関連するテーブル(具体的に記載すること) \_\_\_\_\_

\* 4. に該当する場合、その用紙に“superseded”と記入されることがある。

## 第V欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

## 1. 見解

新規性(N)	請求の範囲	1-10	有 無
	請求の範囲		
進歩性(IS)	請求の範囲	1-10	有 無
	請求の範囲		
産業上の利用可能性(IA)	請求の範囲	1-10	有 無
	請求の範囲		

## 2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

請求の範囲1-10に係る発明は、国際調査報告に引用されたいずれの文献にも記載されておらず、当業者にとって自明なものでもない。

## 水系アルミニウムろう付け用組成物、及びろう付け方法

### 技術分野

本発明は、アルミニウム部材に塗布、ろう付けした場合に、亜鉛拡散層の形成により耐食性の向上を図ることができる亜鉛系フラックスを含有させたアルミニウムろう付け用組成物において、ろう付け組成物中での亜鉛系フラックスの沈降を有効に防止して、良好なろう付け性を保持し得る水系アルミニウムろう付け用組成物、該ろう付け用組成物を塗布したアルミニウム部材、該アルミニウム部材を用いるろう付け方法、および該ろう付け方法により製造された自動車車載用熱交換器に関する。

### 背景技術

従来、車載用のアルミニウム熱交換器においては、車両エンジンの燃費向上などを目的として軽量化が求められている。この要求に応えるためには、熱交換器のチューブ等の構成材料の薄肉化が必要になるが、材料の薄肉化は、アルミニウム材料の穴あき腐食により流体（冷媒）洩れが起こり易くなるため、材料の薄肉化と耐食性の確保との両立が重要な課題となっている。

通常、車載用熱交換器にあっては、冷媒が流れる通路を構成するチューブを、アルミニウム材料の押出加工によって扁平多穴の断面形状に成形するとともに、この扁平多穴形状のチューブの外周面にZn溶射を行って、表面Zn濃度を0.5%以上にしたZn拡散層を形成することにより、チューブの耐食性の向上を図っている。この場合、Zn拡散層はチューブを構成するアルミニウム材料より自然電位が卑となるため、このZn拡散層の方がアルミニウム材料よりも優先的に腐食（犠牲腐食）し、もって、アルミニウム製チューブの穴あき腐食を有効に防止するというのが、その耐食性向上の基本原理である。

しかし、上記腐食防止方法においては、チューブ外表面にZnを溶射で付着させるので、Zn付着量をアルミニウム表面に均一化させることが困難である。仮に、コスト面の見地から溶射によるZn付着量を少量に管理しようとしても、アルミニウム材料表面の一部にZnが供給されない箇所が発生し、その箇所が集中的に腐食されてしまうという問題がある。

また、上記不良を防止するために、コストを無視してZn付着量を多量に管理しようすると、チューブとコルゲートフィンとのろう付け部にも高濃度のZnが存在する結果となり、ろう付け部が選択的に腐食し易くなり、コルゲートフィンが脱落する恐れが出て来る。

一方、本出願人は、特開2000-687号公報で、メタクリル酸エステル系共重合体にオキシラン基含有樹脂、ポリオキサゾリンなどを添加した有機バインダを使用することにより、フッ化アルミン酸カリウム等の公知の非腐食性フラックスをチューブに塗布してろう付けする方法を開示した。

また、特開平11-239867公報で、メタクリル酸エステル体重合体又は共重合体を主要成分とする有機バインダと非腐食性フラックスとケイ素や亜鉛などの粉末とを混合し、この混合物をロール転写法により自動車熱交換器用アルミニウム押出多孔偏平管に塗布する方法を開示した。

そこで、これらの従来技術を熱交換器用のチューブに適用し、有機バインダを介して亜鉛粉末をチューブに塗布すれば、均一且つ経済的に亜鉛をアルミニウム材料表面に供給できるのではないかと考え、有機バインダ、非腐食性フラックス及び亜鉛粉末を混合してなる塗料（即ち、ろう付け用組成物）を試作し、塗布を試みたが、数時間の内に塗料が増粘してしまい、安定してチューブに塗布することができなかった。

この現象は非腐食性フラックスが存在しない塗料でも同様に起こることから、有機バインダと亜鉛粉末が化学反応を起こして増粘していることが推定される。

この点を詳しく説明すると、有機バインダ中のカルボキシル基と、亜鉛粉末の加水分解で生成したZnイオンとが錯形成し、有機バインダがZnイオンを核として3次元構造をとることにより、塗料が増粘しているものと思われる。ちなみに、有機バインダ中のカルボキシル基は、近年の環境衛生に配慮してバインダを

水溶性化するために不可欠な置換基であり、バインダから取り除くことはできない。

この増粘の問題を解消するためには、Zn粉末（即ち、Zn金属単体の粉末）に替えて、より安定な金属化合物であるZnフッ化物の使用により、Znイオンの生成を抑制することが考えられる。このZnフッ化物は、例えば、特表2002-507488号公報にも記載されているように、その具体的成分はKZnF<sub>3</sub>などのフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩であり、また、フッ化物の選定は金属に対する腐食作用が低く、それ自身がフラックスの効果を有するという理由による。

そこで、前記水系有機バインダとフッ化アルミン酸カリウム（フラックス）とKZnF<sub>3</sub>を混合して塗料化したところ、亜鉛粉末を使用した場合と比較して塗料の増粘は軽減された反面、約1日で使用できないレベルにまで増粘してしまうことが判った。これは、亜鉛粉末ほどではないが、KZnF<sub>3</sub>の一部がやはり加水分解を起こして、Zn<sup>2+</sup>が生じているためと考えられる。従って、塗料化してすぐに消費すれば使用可能であるが、産業的見地に立てば非常に制約が大きい。

ちなみに、国際特許公報WO 01/38040 A1には、このZnフッ化物であるKZnF<sub>3</sub>と、メタクリル酸エステルホモポリマー又はコーポリマーと、キシレンなどの有機溶媒を配合したアルミニウムろう付け用組成物及びろう付け方法が開示されており、例えば、バインダとしてカルボキシル基を含有していないメタクリル酸エステルホモポリマーなどを使用することも考えられるが、ホモポリマーでは炭素数が少ないとガラス転移温度が高くなりがちで、ろう付け用組成物がアルミニウム部材から脱落したり、表面に割れを生じる恐れなどがある。また、昨今の環境問題や安全衛生上の見地から、毒性の高い有機溶剤の使用は制限されつつあり、キシレン等の芳香族系溶剤については特に問題が大きい。

そこで、本出願人は、上記知見に基づいて、Znイオンと有機バインダのカルボキシル基との相互作用の問題を解消することを鋭意研究した結果、特願2001-193372号で、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール等の3級アミノエタノールや、メチルアミノエタノール、エチルアミノエタノール等の2級アミノアルコール等の特定化合物を反応抑制剤として添加することにより、有機バインダ中のカルボキシル基の反応性を抑制できるアルミニウムろう

付け方法を提案した。

当該先行技術では、アミノアルコール類の窒素原子が不対電子対を有するため、このアミノアルコール類が塩基的に作用してプロトン解離した有機バインダのカルボキシル基と優先的に化学反応し、加水分解により生成した $Zn$ イオンと有機バインダの反応を抑制できるものと推定される。

このことから、亜鉛系フラックス ( $KZnF_3$ ) と共にアミノアルコール類を共存させたアルミニウムろう付け用組成物にあっては、所期の目的である亜鉛拡散層による犠牲腐食効果で耐食性が向上するとともに、アミノアルコール類の作用で有機バインダと $Zn$ イオンとの反応が抑制されて、当該組成物が増粘する問題も改善できる。

しかしながら、この $KZnF_3$ を使用したろう付け用組成物では、その属性として $KZnF_3$ 自体の比重が非常に大きいため、塗料化しても数時間内に $KZnF_3$ が沈降してしまい、塗布時に攪拌する必要があるばかりでなく、貯蔵の際に容器の底で塗料がバインダを介して固化してしまうという問題がある。また、この沈降現象はアルミニウム部材に塗布する際の比較的短時間のうちにも発生し、塗料に濃度差が出来て、均一塗布を阻害してしまう。

#### 発明の開示

本発明は、ろう付け後の耐食性向上を目的として亜鉛系フラックスを有機バインダと共に配合したアルミニウムろう付け用組成物において、ろう付け性を良好に確保しながら、比重の大きい亜鉛系フラックスの沈降を防止することを技術的課題とする。

一般に、粉体を含有する塗料には粉体の沈降を防止する目的で、種々の沈降防止剤を添加することが知られている。そこで、本発明者らは、 $KZnF_3$ を含有する塗料において、塗料保管中や塗布作業中に $KZnF_3$ が沈降して塗料中に濃度差が発生することの対策として、塗料に上記沈降防止剤を使用することを着想した。

この着想に基づいて、 $KZnF_3$ を含有する塗料（即ち、ろう付け用組成物）に種々の沈降防止剤を添加し、 $KZnF_3$ の沈降度合いを調べたところ、チキソ

トロピー値が所定範囲にある場合に限り、塗料に良好な流動性を付与しながら、 $K-Zn-F$ の沈降を有効に防止できること、また、沈降防止剤の使用にあっては、その種類の選択性が重要であり、多くの沈降防止剤が実際のろう付け後にろう付け不良、耐食性の低下などをもたらすのに対して、(メタ)アクリル酸/(メタ)アクリル酸エステル系の共重合体エマルジョンを使用した場合に限り、良好なろう付け性を担保できることを見出し、本発明を完成した。

上記の技術的課題を解決するための本発明によるアルミニウムろう付け組成物は次のとおりである。

亜鉛系フラックスと有機バインダを含有する水系アルミニウムろう付け用組成物において、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸エステル系の共重合体エマルジョンを沈降防止剤として、ろう付け用組成物100重量%中に0.03～1.50重量%含有させ、EH型粘度計による25℃での回転数10rpmの粘度の対数値を同回転数100rpmでの粘度の対数値で除したチキソトロピー値(TI値)を1.01～1.20に調整することを特徴とする水系アルミニウムろう付け用組成物(本発明1)。

上記本発明1において、亜鉛系フラックスが、 $K-Zn-F$ 系のZnフッ化物であることを特徴とする水系アルミニウムろう付け用組成物(本発明2)。

上記本発明1又は2において、金属ケイ素粉末をろう材として含有することを特徴とする水系アルミニウムろう付け用組成物(本発明3)。

上記本発明1～3のいずれかにおいて、亜鉛と、有機バインダ又は沈降防止剤中のカルボキシル基との反応を抑制する反応抑制剤を含有することを特徴とする水系アルミニウムろう付け用組成物(本発明4)。

上記本発明4において、反応抑制剤が、120℃～200℃の沸点を有するアミノアルコール類であることを特徴とする水系アルミニウムろう付け用組成物(本発明5)。

本発明による前記ろう付け組成物を塗布したアルミニウム部材は次のとおりである。

上記本発明1～5のいずれかのろう付け用組成物をアルミニウム部材に塗布して乾燥し、ろう付け用組成物中の乾燥残差成分をアルミニウム部材表面に固着さ



せたことを特徴とするろう付け用組成物を塗布したアルミニウム部材（本発明 6）。

上記本発明 6 において、ろう付け用組成物の塗膜の平均厚さが  $2 \sim 15 \mu\text{m}$  であり、且つ、最大厚さが  $30 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とするろう付け用組成物を塗布したアルミニウム部材（本発明 7）。

上記本発明 6 又は 7 において、亜鉛系フラックスの平均粒径が  $30 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とするろう付け用組成物を塗布したアルミニウム部材（本発明 8）。

本発明による前記アルミニウム部材を用いたろう付け方法（本発明 9）は、本発明 6～8 のいずれかのろう付け用組成物を塗布したアルミニウム部材を所定構造に組み立て、ろう付け温度に加熱し、アルミニウム部材の表面に亜鉛拡散層を形成することを特徴とする。

また、本発明による自動車車載用熱交換器（本発明 10）は、上記本発明 9 のアルミニウムろう付け方法により製造されることを特徴とする。

#### 図面の簡単な説明

第 1 図は、ろう付け用組成物をアルミニウム部材に塗布した際の乾燥後の付着量と、ろう付け後のアルミニウム表面の Zn 濃度との関係を示すグラフである。

第 2 図は、チューブ材とフィンを組み付けたろう付け構造物の概略斜視図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の第 1 の特徴は、耐食性向上用の亜鉛系フラックスと有機バイндаを含有する水系アルミニウムろう付け用組成物に、沈降防止剤として（メタ）アクリル酸と（メタ）アクリル酸エステル系の共重合体エマルジョンを所定割合で含有させて、T I 値を所定の適正範囲に調整した水系ろう付け用組成物であり、第 2 の特徴は、この水系ろう付け用組成物を塗布・乾燥したアルミニウム部材であり、第 3 の特徴は、このろう付け用組成物を塗布したアルミニウム部材を加熱して、アルミニウム部材の表面に亜鉛拡散層を形成することにより、耐食性を向上した

アルミニウムろう付け方法であり、第4の特徴は、このアルミニウムろう付け方法により製造した自動車車載用熱交換器である。

本発明の水系アルミニウムろう付け用組成物は、亜鉛系フラックスと有機バイндаと沈降防止剤を必須成分とする。

上記亜鉛系フラックスは、Zn成分の働きでアルミニウム部材の表面にZn拡散層を形成して犠牲腐食作用を発揮させるとともに、アルミニウム表面に形成されている酸化皮膜を還元、除去し、アルミニウムとろう材の共晶合金の生成を促進するためのものである。

本発明2に示すように、亜鉛系フラックスは基本的にK-Zn-F系のZnフッ化物である。前述したように、Znフッ化物には、Zn金属単体の粉末よりもZnイオンの生成を抑制できること、フッ化物の働きでフラックス機能を発揮できること、また、金属に対する腐食が低いことなどの利点がある。

Znフッ化物は、具体的には $KZnF_3$ などのフルオロ亜鉛酸カリウムであり、 $KF/ZnF_2 = 45/55 \sim 50/50$ （重量％）からなるものが好ましい。この場合、使用目的によってはカリウム塩の部分がCs、Rbなどの他のアルカリ金属塩に代替されても良いことはいうまでもない。

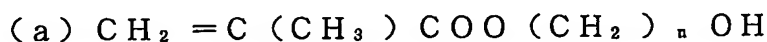
一方、上記亜鉛系フラックスは単独使用以外にも、その一部を従来の非腐食性フラックス（ノコロックフラックス）などに置換しても、ろう付けに何ら影響を及ぼすことはない。非腐食性フラックスは、 $KAlF_4$ 、或は $KAlF_4$ と $K_3AlF_6$ との混合物（モル比で、 $KAlF_4 : K_3AlF_6 = 90 : 10$ ）、又は $K_2AlF_5$ などを組成とするものである。

また、上記非腐食性フラックス以外に、CsF、RbF、LiF、NaF、 $CaF_2$ などのフッ化物系フラックス、或はこれらを主成分とするもので亜鉛系フラックスの一部を代替しても良い。

上記有機バイндаは基本的に（メタ）アクリル酸エステル系重合体であり、ろう付け時に揮発して炭化物の残渣を残さない見地から、アクリル酸エステル系重合体よりもメタクリル酸系重合体の方が好ましい。メタクリル酸系重合体はメタクリル酸エステルの重合体、或はメタクリル酸エステルの2種以上の共重合体である。上記メタクリル酸エステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸

エチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 2-メチルプロピル、メタクリル酸 n-ブチル、メタクリル酸 t-ブチル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸イソデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸 t-ブチルアミノエチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸メタテトラヒドロフルフリルなどが挙げられる。

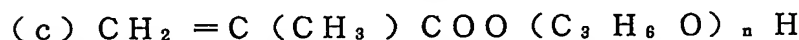
また、メタクリル酸エステル系共重合体では、上記メタクリル酸エステルの外に、これらと共重合可能な単量体、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸などのカルボキシル基含有単量体の 1 種以上を含む共重合体であっても良く、さらには、これらの単量体に加えて、下記の (a) ~ (c) の単量体の内の少なくとも一種を含む共重合体であっても差し支えない。



(式中、n は 2 ~ 4 の整数である)



(式中、n は 2 ~ 12 の整数である)



(式中、n は 2 ~ 12 の整数である)

上記有機バインダは、一般に、イソプロピルアルコール (IPA)、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、n-プロパノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどの親水性溶剤を用いた溶液重合により製造される。

本発明の水系アルミニウムろう付け用組成物は、この有機バインダをアミノアルコール類、アミン、アンモニアなどでケン化し、必要に応じて、溶剤の一部除去と水の添加により水溶液とした後、この有機バインダの水溶液に亜鉛系フラックスを添加して製造される。

本発明の水系アルミニウムろう付け用組成物は、特定の沈降防止剤を所定の適

正範囲内で含有させて、 $T I$  値を 1.01~1.20 に調整し、ものである。本発明の  $T I$  値は、EH 型粘度計による 25℃での回転数 10 rpm の粘度の対数値を、同じく 25℃での回転数 100 rpm での粘度の対数値で除した数値として定義される。

前述したように、粉体を含有する塗料の沈降防止剤には、無機系として超微粒子シリカやマグネシウムアルミニウムシリケート、有機系としてポリ(メタ)アクリル酸ソーダ、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ウレタン変性ポリエーテルなどが知られている。

しかしながら、無機系の超微粒子シリカなどを添加した系では、ろう付けは実施できるが、ろう付け後局所的に沈降防止剤由来の無機物が付着した状態になり、その部分の耐食性が著しく低下してしまう問題がある。また、有機系の沈降防止剤のほとんどは、ろう付け時に炭化物を発生させ、ろう付け部の接合強度が低下する問題がある。

このような状況にあって、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸エステル系の共重合体エマルジョンを添加した場合に限り、上記問題を解消し、炭化物が発生せず、良好なろう付け性を担保できるのである。

即ち、本発明の特定の沈降防止剤とは、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸エステル系の共重合体エマルジョンを意味する。(メタ)アクリル酸はアクリル酸とメタクリル酸を包含する概念である。

(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸エステル系の共重合体とは、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸エステルを必須の単量体組成とする共重合体であって、(メタ)アクリル酸のホモポリマーや(メタ)アクリル酸エステルのホモポリマーは排除される。但し、(メタ)アクリル酸や(メタ)アクリル酸エステルの外に、これらのモノマーと共重合可能な他の単量体が含まれた共重合体であっても差し支えない。また、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸エステル系の共重合体は水性エマルジョンの形態でろう付け用組成物に添加される。

この(メタ)アクリル酸／(メタ)アクリル酸エステル系の共重合体エマルジョンの市販品には、BASF ジャパン社製のラテコール D、ローム・アンド・ハース・ジャパン社製のプライマル ASE-60、95 などがある。

ちなみに、本発明の沈降防止剤は成分的に前記有機バインダーと共通する場合があるが、後述の実施例などに示すように、沈降防止剤を構成する共重合体の重量平均分子量は有機バインダーのそれより1ケタ、或はそれ以上大きく、この平均分子量の大きさがろう付け用組成物全体に適正なチキソトロピー粘性を付与できる理由になっている。

本発明のろう付け用組成物にあっては、上記(メタ)アクリル酸/(メタ)アクリル酸エステル系の共重合体エマルジョンの含有量とろう付け用組成物のTI値との間に有機一体的な関連性があるため、当該共重合体エマルジョンは、ろう付け用組成物100重量%に対して、0.03~1.50重量%、好ましくは0.05~1.50重量%、より好ましくは0.1~1.50重量%の割合で含有する必要がある。

この点を詳述すると、先ず、亜鉛系フラックス(KZnF<sub>2</sub>)を含有するアルミニウムろう付け用組成物では、同フラックス(KZnF<sub>2</sub>)の沈降を防止するためには、TI値を1.01~1.20、より好ましくは1.05~1.20とする。TI値が1.01より低いと、比重の大きい亜鉛系フラックスの沈降防止に不十分であり、TI値が1.20を越えると、ろう付け用組成物のチキソトロピー粘性が高くなり過ぎ、塗料の流動性が阻害されて使用上種々の不具合が発生し易くなる。一方、ろう付け用組成物のTI値は上記沈降防止剤の含有量で規定され、沈降防止剤が0.03重量%より少ないと目標とする適正なTI値が得られず、また、含有量が1.50重量%を越えると僅かではあるが炭化物が発生する弊害が出る。従って、ろう付け用組成物のTI値を1.01~1.20の適正範囲に制御し、且つ、良好なろう付け性を確保するために、沈降防止剤の含有量を0.03~1.50重量%に調整する。

本発明3に示すように、本発明の水系アルミニウムろう付け用組成物には、フラックス以外にろう材として金属ケイ素粉末を混合することができる。

Siはろう付け時にアルミニウム部材と反応し、アルミニウムより融点の低い共晶合金を形成し、この共晶組成によりアルミニウム部材間のろう付けがスムーズに行われる。このため、Si粉末を配合したろう付け用組成物をアルミニウム部材に塗布すると、ろう付けされる複数のアルミニウム部材側にろう材をクラッ

ドしておかなくても、複数のアルミニウム部材間をろう付けできるので、アルミニウム部材を安価なアルミニウムベア材として成形でき、コスト軽減にきわめて有利である。例えば、車載用熱交換器の場合、この方式を採用すると、従来、コルゲートフィン側に必要であったクラッドろうを使用しなくても済む。

また、金属ケイ素以外にも、Si-Al合金、銅、ゲルマニウムなどをろう材としてろう付け用組成物に混合できることは勿論である。

前述したように、水系アルミニウムろう付け用組成物中の有機バイндаには、水溶性化を確保するため、その分子内にカルボキシル基が存在する。

従って、本発明4に示すように、本発明の水系アルミニウムろう付け用組成物に反応抑制剤を添加すると、有機バイнда中のカルボキシル基と亜鉛系フラックスとの反応を抑制することができる（ちなみに、本発明では、沈降防止剤中にもカルボキシル基が含まれるため、この沈降防止剤中のカルボキシル基と亜鉛系フラックスの反応をも抑制できる）。これは、本出願人が提案した冒述の先行技術でも示した通りであり、この反応抑制剤の添加によって、ろう付け用組成物の保管中や塗布中に発生する増粘を防止でき、塗布の経済性や作業性を改善できる。

上記反応防止剤としては、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノールなどの3級アミノアルコール、メチルアミノエタノール、エチルアミノエタノール、イソプロピルアミノエタノールなどの2級アミノアルコールなどが挙げられる。

これらのアミノアルコール類の反応抑制原理は、前述したように、アミノアルコール類の分子中の窒素原子がローンペアを持つことから、このアミノアルコール類がプロトン解離したカルボキシル基に親核攻撃をし、もって、イオン化した亜鉛 ( $Zn^{2+}$ ) がカルボキシル基と反応するのを阻止するためと推定される。

上記反応抑制剤の添加量は、ろう付け用組成物100重量%に対して0.2～2重量%程度が好ましい。2重量%より多いとアミノアルコール特有のアミン臭が増して安全衛生上好ましくなく、0.2重量%より少ないと反応抑制効果が低減するためである。

また、反応抑制剤に用いるアミノアルコール類としては、本発明5に示すように、120℃～200℃の沸点を有するものが好適であり、より好ましくは12

0～180℃である。これは、沸点が120℃を下回ると、上述のように、アミノアルコール独特のアミン臭が激しくなって、安全衛生上好ましくなく、逆に、沸点が200℃を越えると、臭気は軽減されるが、ろう付け用組成物を塗布した後の乾燥工程で、反応抑制剤が十分に揮発せずに乾燥不良を起こす恐れがあるからである。

この120～200℃の沸点を有するアミノアルコール類としては、上述に列挙した2級～3級アミノアルコールなどが挙げられる。

本発明6は上記ろう付け用組成物を塗布したアルミニウム部材であり、例えば、ろう付け用組成物を公知のアプリケーターによりアルミニウム部材に塗布し、ろう付け用組成物中の揮発成分を十分に揮発させ、ろう付け用組成物中の不揮発成分をアルミニウム部材に乾燥固着させたものである。

ここで、重要なことは、ろう付け用組成物をアルミニウム部材に塗布する場合、ろう付け用組成物の塗布形態や組成物中の亜鉛系フラックスの性状がろう付け性に大きく影響する点である。即ち、実際の製品規模に準じて、ろう付け用組成物を塗布したアルミニウム製のチューブを数十段積層して熱交換器のろう付けを行う場合、アルミニウム部材のろう付性や耐食性は、ろう付け用組成物中の亜鉛系フラックス粉末の状態、或はチューブ上に塗布した塗膜の品質に大きく左右されるのである。

この点を詳述すると、ろう付加熱工程でのZnフッ化物の反応挙動を調べたところ、約550℃において、Znフッ化物とこれに接触するアルミニウム製チューブとが反応して、K-A1-F系の化合物とZnが生成されるが、アルミニウム材に塗布されたろう付け用組成物の塗膜平均厚さを2～15μm、より好ましくは2～10μmとすることにより、一度溶融して凝固し、結晶化したフラックス残渣のみがアルミニウム表面に確認されるとともに、付着したZnも十分に拡散し、熱交換器のフィンも良好に接合することが判った。

塗膜の平均厚さが15μmを超えると、ろう付後のアルミニウムチューブ表面には部分的に未溶融のフラックス残渣が粉末状のまま残り、チューブとフィンの接触を阻害するとともに、多量の付着にも拘わらずアルミニウムチューブへのZnの拡散量もあまり増加せず、フィンの接合率は著しく低下する。また、塗膜の

平均厚さが  $2\ \mu\text{m}$  未満では、全体の付着量が少なすぎるため、チューブへの Zn の拡散量が低すぎて耐食性が低下する。

また、塗膜の最大厚さが  $30\ \mu\text{m}$  を超える部分があると、ろう付け後のフィンとの接合率が低下する場合があります、その部分のみチューブに拡散した Zn 濃度が高くなるため、この部分が優先的に腐食して耐食性が低下することも判った。

以上のように、アルミニウム部材にろう付け用組成物を塗布する場合、塗膜の平均厚さ及びその最大厚さが大き過ぎるとろう付け接合性が低下し、また、塗膜の平均厚さが小さ過ぎると耐食性を低下させるため、本発明 7 に示すように、塗膜の平均厚さは  $2\sim 15\ \mu\text{m}$ 、最大厚さは  $30\ \mu\text{m}$  以下にすることが好ましい。上記平均厚さは  $3\sim 10\ \mu\text{m}$  がさらに好ましく、最大厚さは  $20\ \mu\text{m}$  以下がより好ましい。

以上、ろう付け用組成物をアルミニウム部材に塗布する際の塗膜厚さの観点から説明したが、一方で、この亜鉛系フラックスを用いたろう付け用組成物では、ろう付け後に十分な耐食性を得るには、アルミニウム表面の Zn 濃度を  $0.5\%$  以上に確保する必要がある。

そこで、例えば、 $\text{KZnF}_3$  を使用したろう付け用組成物の乾燥後の 固着成分量とろう付け後の表面 Zn 濃度との関係を調べると、図 1 に示す相関関係が得られた。図 1 によると、アルミニウム部材にろう付け用組成物を塗布する場合、ろう付け後に  $0.5\%$  以上の表面 Zn 濃度を確保するには、塗布量が  $4\ \text{g}/\text{m}^2$  以上であることが必要であり、より耐食性を向上する見地からは、 $8\pm 1\ \text{g}/\text{m}^2$  で塗布することが好ましい。従って、良好なろう付け性を確保するためには、前記塗膜厚さの観点のみならず、このアルミニウム表面への単位面積当たりの付着量も重要である。

一方、アルミニウム部材にろう付け用組成物を塗布する場合、ろう付け用組成物中の亜鉛系フラックス粉末の粒径は、平均粒径が  $30\ \mu\text{m}$  以下であると、一度溶融して凝固し、結晶化したフラックス残渣のみがアルミニウム表面に確認され、塗布した Zn も十分に拡散して、フィンの接合性も良好になるが、平均粒径が  $30\ \mu\text{m}$  を超えると、ろう付け後のアルミニウムチューブ表面には、部分的に未溶融のフラックス残渣が粉末状のまま残り、このフラックス残渣層がチューブとフィ



ンとの接触を阻害してフィンの接合率を著しく低下させることが判った。

このため、本発明 8 に示すように、ろう付け用組成物中の亜鉛系フラックスの平均粒径は  $30\text{ }\mu\text{m}$  以下が好ましい。

ちなみに、上記ろう付け工程での特性低下には、アルミニウム母材とフラックスが接触している部分から反応が生じ、その反応が徐々に進行継続するために、未反応範囲が生じて接合率を低下させるというメカニズムが考えられる。

本発明 9 は、上記ろう付け用組成物を塗布したアルミニウム部材を所定構造に組み立てた後、ろう付け温度に加熱して、アルミニウム部材表面に亜鉛拡散層を形成することにより、亜鉛の犠牲腐食作用でアルミニウム材料の耐食性を向上させたアルミニウムろう付け方法である。

本発明 9 のろう付け方法は、任意のアルミニウム製品の製造に適用できるが、本発明 10 はその具体例であり、このろう付け方法により製造した自動車車載用（例えば、カーエアコン用）の熱交換器である。

なお、本発明では、「アルミニウム」という用語は、アルミニウム合金を包含する概念である。

以下、有機バインダの合成例、沈降防止剤の合成例、並びにこれらを含有する水系アルミニウムろう付け用組成物の実施例を順次述べるとともに、このろう付け用組成物の T I 値、沈降性並びにろう付け性試験例を説明する。

次いで、上記ろう付け用組成物中の反応抑制剤の含有量の変化に伴う増粘性及び臭気レベル試験例を述べる。さらには、当該ろう付け用組成物のアルミニウム部材に対する塗膜厚さ並びに同組成物中の Zn 系フラックスの平均粒径の変化に伴うろう付け性、フィン接合率、並びに最大腐食深さの各種試験例を述べる。

また、下記の合成例、実施例、試験例中の「部」、「%」は特記しない限りすべて重量基準である。

なお、本発明は下記の実施例、試験例などに拘束されるものではなく、本発明の技術的思想の範囲内で任意の変形をなし得ることは勿論である。

#### 《有機バインダの合成例》

先ず、攪拌装置、冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えた反応装置に 60

0部のイソプロピルアルコールを仕込んだ後、窒素気流下に系内温度が80℃となるまで昇温した。次いで、メタクリル酸メチル100部、メタクリル酸イソブチル275部、メタクリル酸25部及び過酸化ベンゾイル4部の混合溶液を約3時間かけて系内に滴下し、さらに10時間同温度に保って重合を完結させ、乾燥時の酸価が約40、不揮発分濃度が40%の樹脂溶液を得た。

一方、攪拌装置、蒸気凝集除去装置及び窒素導入管を備えた反応装置に、100部の上記樹脂溶液、50部のイオン交換水、150部の3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、2.5部のN、N-ジメチルアミノエタノールを仕込んだ後、窒素気流下で系内が還流するまで昇温し、上記樹脂のケン化溶液を得た。次いで、蒸気凝集除去装置を用いて、系内のイソプロピルアルコール60部を除去し、反応終了時に若干量のイオン交換水を仕込むことにより、不揮発分濃度15%の水溶性有機バイндаを得た。尚、樹脂を構成する共重合体の重量平均分子量は8.89万であった。

#### 《沈降防止剤の合成例》

攪拌装置、冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えた反応装置に50部のイオン交換水と0.1部の重亜硫酸ナトリウムを仕込んだ後、窒素気流下に系内温度が85℃となるまで昇温した。次いで、メタクリル酸15部、メタクリル酸エチル15部、イオン交換水20部、ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル1部、ポリエチレングリコールオレイルエーテルスルホン酸アンモニウム1部及び過硫酸アンモニウム0.5部をホモジナイザーにて10分間予備乳化し、この予備乳化物を4時間かけて系内に滴下し、さらに4時間同温度に保って重合を完結させ、pHが2.1、重量平均分子量が296万のメタクリル酸／メタクリル酸エチル共重合体の沈降防止剤エマルションを得た。

そこで、上記有機バイндаと沈降防止剤を含有する水系アルミニウムろう付け用組成物の製造実施例を以下に述べる。

#### 《水系アルミニウムろう付け用組成物の製造実施例》

表1に示す通り、前記合成例で得られた有機バイндаに、上記合成例で得られたメタクリル酸／メタクリル酸エステルの共重合体エマルションからなる沈降防止剤を混合し、次いで、反応抑制剤を添加して十分に攪拌混合してから、フラッ

クスを投入し、さらに攪拌混合した後、適量の 3-メトキシ- $\beta$ -メチル-1-ブタノールを添加し、不揮発分濃度 50% のろう付け用組成物を調製して、実施例 1～12 とした。この実施例 1～12 では、沈降防止剤の含有量と、反応抑制剤の種類及び含有量とを変化させるとともに、反応抑制剤には前記アミノアルコール類を、フラックスには  $KZnF_3$  を夫々使用した（但し、実施例 11～12 は反応抑制剤を含有しない例である）。

また、上記実施例 1～12 はフラックスのみを使用してろう材を使用しない例であるが、実施例 13 は実施例 7 を基本としながら、フラックス ( $KZnF_3$ ) と共にろう材を併用した例であり、フラックスとろう材の配合比を  $KZnF_3 : Si = 2 : 1$  に調整し、他の条件は実施例 7 と同様に処理したものである。

一方、表 2 に示す通り、上記合成例の有機バインダと、フラックス ( $KZnF_3$ ) と、他種又は所定範囲から外れる含有量の沈降防止剤と、反応抑制剤を含有して、比較例 1～9 のろう付け用組成物を調製した。比較例 1～2 は上記沈降防止剤を含有しないブランク例であり、比較例 3～4 は沈降防止剤をろう付け用組成物全体に対して 2.0～5.0% の割合で過剰含有した例であり、比較例 5～9 は沈降防止剤としてメタクリル酸／メタクリル酸エステルの共重合体エマルションではなく、粉体含有塗料に使用される公知の化合物を使用した例である。

なお、実施例 1～13 及び比較例 1～9 において、ろう付け用組成物中のフラックスやろう材の添加量は、有機バインダの不揮発分 10% に対して 90% になるようにすべて調製した。

表 1

		有機 バイ ンダ	沈降防止剤		反応抑制剤		フラッ クス
			種類	添加%	種類	添加%	
実 施 例	1	合成 例の 有機 バイ ンダ	メタクリル酸と メタクリル酸エ ステルの共重合 体エマルション	0.03		1.0	KZnF <sub>3</sub>
	2			0.1	ジメチルアミノ	1.0	
	3			0.5	エタノール	0.2	
	4			0.5		1.0	
	5			0.5		3.0	
	6			0.5	イソプロピルア	0.2	
	7			0.5	ミノエタノール	1.0	
	8			0.5		3.0	
	9			1.0	ジメチルアミノ	1.0	
	10			1.5	エタノール	1.0	
	11			0.5	--	--	
	12			1.0	--	--	
	13			0.5	イソプロピルア ミノエタノール	1.0	

《表注》 実施例 1 3 はフラックスにろう材を添加

表 2

		有機 バイ ンダ	沈降防止剤		反応抑制剤		フラッ クス
			種類	添加%	種類	添加%	
比 較 例	1	合 成 例 の 有 機 バ イ ン ダ	--	--	ジメチルアミノ エタノール	0.2	KZnF <sub>3</sub>
	2		--	--		2.0	
	3		メタクリル酸と メタクリル酸エ ステルの共重合 体エマルション	2.0		1.0	
	4			5.0		1.0	
	5		超微粒子シリカ	1.0		1.0	
	6		ポリアクリル酸 ソーダ	1.0		1.0	
	7		ポリメタクリル 酸ソーダ	1.0		1.0	
	8		ポリビニルアル コール	1.0		1.0	
	9		ポリエチレンオ キサイド	1.0		1.0	

そこで、上記実施例 1 ～ 13 及び比較例 1 ～ 9 で得られた各ろう付け用組成物（即ち、塗料）について、T I 値を本発明の定義に基づいて算出し、塗料の沈降性の優劣を評価するとともに、アルミニウム部材に塗料を塗布・加熱した場合のろう付け性の優劣を評価した。

#### 《ろう付け用組成物の沈降性とろう付け性の評価試験例》

##### (1) T I 値と沈降性試験例

実施例 1 ～ 13 及び比較例 1 ～ 9 の各塗料について、製造直後の塗料粘度を東機産業社製の E H 型粘度計を用いて、25℃での回転数 10 rpm 及び 100 rpm の各粘度を測定し、下式 (A) に基づいて T I 値を算出した。

$$T I \text{ 値} = \log P / \log Q \quad \dots (A)$$

P : 25℃、回転数 10 rpm での塗料の粘度

Q : 25℃、回転数 100 rpm での塗料の粘度

また、製造した各塗料を 1 週間静置保管し、容器底部における沈降物の度合を目視観察して、沈降性の優劣を評価した。

評価基準は次の通りである。

○ : 沈殿物が全くないか、軽く攪拌する程度で均一になった。

△ : 機械的な分散装置を用いないと、均一にならなかった。

× : 容器底部にフラックスが固化していた。

##### (2) ろう付け性試験例

図 2 に示すろう付け構造物 3 において、銅 0.4% 及びマンガン 0.15% を含むアルミニウム合金チューブ材 1 に、実施例 1 ～ 12 及び比較例 1 ～ 9 の各塗料をロールコーターにより塗布した。塗布後、180℃の循環式オープン中にて 1 分間乾燥した。塗布量は、前述したように、良好な耐食性を確保する見地から、乾燥後の固着成分の重量が  $8 \pm 1 \text{ g/m}^2$  になるように調節した。

ろう材を含有しない実施例 1 ～ 12、比較例 1 ～ 9 の各塗料を用いた場合は、マンガン 1.2% 及び亜鉛 2.5% を含むアルミニウム合金にケイ素－アルミニウム合金をクラッドしたブレイジングシートよりなるフィン 2 を、また、ろう材を含有する実施例 13 の塗料を用いた場合は、マンガン 1.2% 及び亜鉛 2.5% を含むアルミニウム合金のベアフィン 2 を夫々用いて、図 2 のようにチューブ

材 1 とフィン 2 を組み合わせることにより、ろう付け構造物 3 を製造した。

次いで、このろう付け構造物 3 を窒素ガス雰囲気下で 600℃まで加熱してろう付けを行い、バインダの炭化状況と接合部のフィレットの状態を目視観察して、ろう付け性の優劣を評価した。表 3 にその試験結果を示す。

評価基準は次の通りである。

○：炭化物は観察されず、フィレットも良好であった。

△：フィレットは良好であるが、炭化残差が観察された。

×：炭化残差が観察され、フィレットも小さかった。

沈降防止剤にメタクリル酸／メタクリル酸エステルの共重合体エマルジョンを用いた実施例 1～13 では、T I 値は 1.01～1.20 の適正範囲内にあり、沈降性の評価は○であるとともに、ろう付け性の評価も○であった。

この沈降防止剤の含有量に着目すると、含有量が 0.03% と少ない実施例 1 では、T I 値が 1.01 であり、含有量が 1.50% と多めの実施例 10 では、T I 値が 1.05 であって、これらの実施例 1 と 10 では、沈降性とろう付け性が共に○であった。これに対して、含有量が 0%（ブランク例）の比較例 1～2 では、共に T I 値が 1.00 であって沈降性が×であり、逆に、含有量が 5% と過剰に多い比較例 4 では、T I 値が 1.00 であって沈降性とろう付け性は共に×であった。また、含有量が 2% とやや過剰の比較例 3 では、T I 値は 1.01 であったが、沈降性、ろう付け性ともに△の評価であり、これらの比較例 1～4 では性能の低下がみられた。即ち、沈降防止剤の含有量が少な過ぎても、多過ぎても、T I 値を適正範囲内に調整できず、亜鉛系フラックスの沈降を防止できなかった。また、沈降防止剤の含有量が多過ぎると、炭化物が発生して、ろう付け性に悪影響を及ぼした。

ちなみに、沈降防止剤を構成するメタクリル酸／メタクリル酸エステル系の共重合体は有機バインダの成分としても共通する部分があるが、この共重合体を沈降防止剤に使用する場合には、あくまでも添加剤レベルで少量添加するなら良いが、有機バインダの添加量レベルで過剰に含有すると、比較例 3～4 に示すように、沈降性とろう付け性の両方に悪影響があることが確認できた。

一方、超微粒子シリカ、（メタ）アクリル酸塩のホモポリマーなどの他種の化

合物を沈降防止剤に使用した比較例 5 ～ 9 では、沈降性の評価は○であるが、ろう付け性の評価は△～×であった。

以上のことから、亜鉛系フラックスに抗する良好な沈降防止性と、アルミニウム材に対する優れたろう付け性の両方を確保できる点では、メタクリル酸／メタクリル酸エステル系の共重合体エマルションが沈降防止剤として顕著な有効性を発揮することが明らかになった。



表 3

		TI 値	沈降性	ろう付け性
実 施 例	1	1.01	○	○
	2	1.08	○	○
	3	1.09	○	○
	4	1.07	○	○
	5	1.10	○	○
	6	1.09	○	○
	7	1.09	○	○
	8	1.09	○	○
	9	1.07	○	○
	10	1.05	○	○
	11	1.07	○	○
	12	1.05	○	○
	13	1.15	○	○
比 較 例	1	1.00	×	○
	2	1.00	×	○
	3	1.00	△	△
	4	1.00	×	×
	5	1.12	○	△
	6	1.08	○	×
	7	1.10	○	△
	8	1.15	○	×
	9	1.63	○	×

次いで、冒述の先行技術で提案した通り、ろう付け用組成物の反応抑制剤の種類や添加量を変化させた場合に、当該ろう付け用組成物（即ち、塗料）の増粘性及び臭気がいかなる度合を示すかについて、以下に試験した。

#### 《ろう付け用組成物の増粘性試験例》

前記実施例 1～13 及び比較例 1～9 で調製した各塗料について、前述の EH 型粘度計（東機産業社製）を用いて、25℃、回転数 50 rpm での製造直後の粘度値と 1 週間経過後の粘度値を測定し、粘度の上昇率（％）を算出することにより、塗料の増粘性の優劣を評価した。

評価基準は次の通りである。

○：上昇率が 2％以内であった。

△：上昇率が 2～10％であった。

×：上昇率が 10％以上であった。

#### 《ろう付け用組成物の臭気レベル試験例》

前記実施例 1～13 及び比較例 1～9 で調製した各塗料を密閉容器に入れ、40℃の循環式オープンに 1 時間放置した後、直ちにフタを開けて、臭気の官能試験を行った。表 4 にその試験結果を示す。

評価基準は次の通りである。

○：臭気はあるが、受忍限度内であった。

×：堪えがたい臭気があった。

反応抑制剤として、ジメチルアミノエタノール、イソプロピルアミノエタノールを使用し、その含有量を 1.0～3.0％の範囲で変化させた実施例 2、4～6、7～10、13、或は、比較例 2～9 は、増粘性の評価は共に○であり、亜鉛成分と有機バイндаなどのカルボキシル基との反応を良好に抑制できることが明らかになった。これに対して、これらのアミノアルコール類の含有量が 0.2％と少ない実施例 3、実施例 6、比較例 1 では、増粘性の評価は△であり、上記反応を抑制する作用が低下し、アミノアルコール類を含有しない実施例 11～12 では、増粘性の評価は×であった。一方、アミノアルコール類の含有量が 3.0％と多い実施例 5 と 8 では、臭気が強い（臭気レベルの評価は×である）ことが判る。

従って、ろう付け用組成物中にアミノアルコール類を含有する場合、亜鉛成分とカルボキシル基との反応の抑制と、臭気の抑制を共に良好に達成するためには、その含有量は少な過ぎず、多過ぎない適正範囲が存在することが判明した。

表 4

		増粘性	臭気レベル
実 施 例	1	○	○
	2	○	○
	3	△	○
	4	○	○
	5	○	×
	6	△	○
	7	○	○
	8	○	×
	9	○	○
	10	○	○
	11	×	○
	12	×	○
	13	○	○
比 較 例	1	△	○
	2	○	○
	3	○	○
	4	○	○
	5	○	○
	6	○	○
	7	○	○
	8	○	○
	9	○	○

次いで、ろう付け用組成物を塗布する場合の塗膜厚さやフラックスの粒径を変化させた場合、アルミニウム部材のろう付け性、フィン接合率、最大腐食深さがいかなる影響を受けるかについて試験した。

#### 《ろう付け用組成物の塗布形態試験例》

この塗布形態試験において、前記実施例 1～13 及び比較例 1～9 で得られた各ろう付け用組成物の塗膜の平均厚さ ( $\mu\text{m}$ )、最大厚さ ( $\mu\text{m}$ )、及び K Z n F。フラックスの平均粉末粒径の各条件は表 5～6 に示す通りである。また、新たに、実施例 7 を基本として、フラックスの平均粉末粒径、ろう付け用組成物の塗膜の平均厚さ、塗膜の最大厚さを変化させて、実施例 14～16 のろう付け用組成物を、また同様に実施例 2 を基本として実施例 17 のろう付け用組成物を表 5～6 のとおり調製した。

この塗布形態試験での上記ろう付け性試験は、前述の沈降防止剤に着目した際のろう付け性試験と基本的に共通である。但し、アルミニウム製熱交換器の組み付け条件としては、長さ 200 mm のチューブ 1 にフィン 2 を、フィンピッチ 3 mm で 20 段積層した (図 2 参照)。

このろう付け性試験の評価は、有機バインダの炭化状況と接合部のフィレットの状態を目視観察することにより行った。その評価基準は、前記沈降防止剤に着目した際のろう付け性試験と同様であり、○、△、×の 3 段階で評価した。

また、上記フィンの接合率試験では、ろう付加熱後のコルゲートフィン材を器具で押し当てて接合の有無を目視観察し、下式で接合率 (%) を求めた。

$$\text{接合率} = (\text{接合していないフィン山の数} / \text{全コルゲート山数}) \times 100$$

代表部を切り出して樹脂に埋め込み、接合部が座屈しているか否かを調べた。

フィン接合率の評価基準は次の通りである。

○：接合率が 95 % 以上であった。

×：接合率が 95 % 未満であった。

さらに、上記腐食試験では、上記ろう付け性試験と同様の工程で処理したコアに対して、SWAAT 腐食試験 (ASTM G85-85) を 6 週間行い、腐食試験後のチューブの最大孔食深さを測定することにより、チューブの孔食深さ (mm) を調べて、アルミニウム部材の耐食性の優劣を評価した。

耐食性の評価基準は次の通りである。

○：最大深さが0.15mm未満であった。

×：最大深さが0.15mm以上であった。

表5～6にその試験結果を示す。

ろう付け用組成物をアルミニウム部材に塗布する場合、比較例2では、平均塗膜厚さが1 $\mu$ mと薄すぎるため、最大腐食深さは0.30mm（従って、評価は×）であって、耐食性が低下した。また、実施例15では、平均塗膜厚さが20 $\mu$ mと厚すぎるため、フィン接合率は88.9％であり、同接合率の評価は×であった。

また、実施例17では、最大塗膜厚さが35 $\mu$ mと厚すぎるために、フィン接合率が93.5％、最大腐食深さが0.22mmであって、接合率と耐食性の評価が共に×であった。

さらに、比較例5では、フラックスの平均粉末粒径が36 $\mu$ mと大きいために、未反応の粉末残渣が残り、フィン接合率が88.1％であり、接合率の評価は×であった。

これに対して、ろう付け用組成物の塗膜の平均厚さが2～15 $\mu$ m、塗膜の最大厚さが30 $\mu$ m以下、また、組成物中のフラックスの平均粒径が30 $\mu$ m以下の条件を満たす実施例では、ろう付け性ばかりでなく、フィン接合率及び耐食性の評価も良好であった。

以上の点から、ろう付け性に加えて、フィン接合率や耐食性を向上するためには、ろう付け用組成物の塗膜の平均厚さ、塗膜の最大厚さ、並びに組成物中のフラックスの平均粒径を上記適正範囲に夫々制御することの重要性が明らかになった。

表 5

		平均粉末 粒径 ( $\mu\text{m}$ )	平均塗膜 厚さ ( $\mu\text{m}$ )	最大塗膜 厚さ ( $\mu\text{m}$ )	ろう付 け性	フィン 接合率 (%)	最大腐食 深さ (mm)
実 施 例	1	12	4	18	○	96.5	0.12
	2	11	4	20	○	97.0	0.12
	3	30	5	25	○	97.5	0.11
	4	16	2	28	○	97.5	0.14
	5	12	3	16	○	96.8	0.12
	6	10	4	18	○	98.4	0.09
	7	16	4	12	○	99.8	0.09
	8	20	9	21	○	97.1	0.12
	9	24	7	22	○	96.9	0.09
	10	26	8	26	○	97.8	0.11
	11	6	3	16	○	99.8	0.09
	12	2	5	11	○	98.7	0.12
	13	12	6	18	○	99.1	0.14
	14	11	12	19	○	95.1	0.13
	15	20	20	27	○	88.9	0.14
	16	8	9	15	○	98.4	0.13
	17	22	4	35	○	93.5	0.22

表 6

		平均粉末 粒径 ( $\mu\text{m}$ )	平均塗膜 厚さ ( $\mu\text{m}$ )	最大塗膜 厚さ ( $\mu\text{m}$ )	ろう付 け性	フィン 接合率 (%)	最大腐食 深さ (mm)
比 較 例	1	4	4	12	○	97.9	0.10
	2	10	1	15	○	95.6	0.30
	3	12	5	20	△	96.0	0.14
	4	14	5	18	×	92.5	0.12
	5	36	4	20	△	88.1	0.13
	6	16	4	22	×	82.1	0.15
	7	10	6	18	△	95.1	0.11
	8	10	8	10	×	89.0	0.12
	9	8	7	11	×	84.0	0.10

## 産業上の利用可能性

ろう付け後の耐食性向上を目的として、亜鉛系フラックス（K-Zn-F系のZnフッ化物など）を含有したアルミニウムろう付け用組成物は、非腐食性フラックスを含有するろう付け用組成物とは異なり、貯蔵中に比重の大きい亜鉛系フラックスが沈降するため、塗布時に攪拌する必要があるとともに、この沈降現象はアルミニウム部材への塗布という比較的短時間のうちにも発生し、均一塗布を阻害する問題がある。

本発明では、ろう付け用組成物に（メタ）アクリル酸／（メタ）アクリル酸エステル系の共重合体エマルジョンからなる沈降防止剤を含有させて、適正なチキソトロピー粘性を付与することにより、亜鉛系フラックスの沈降を防止し、もって、塗布に際して再攪拌する手間が要らず、また、アルミニウム部材への均一塗布も円滑に達成できる。しかも、沈降防止剤はごく少量添加するだけで、有効に



作用する。

さらには、超微粒子シリカ、ポリ（メタ）アクリル酸塩、ポリビニルアルコールなどのような粉体含有塗料に使用される他種の化合物とは異なり、（メタ）アクリル酸／（メタ）アクリル酸エステル系の共重合体エマルジョンを所定含有量で沈降防止剤として用いるため、ろう付け性に支障を来す恐れがなく、良好なろう付け性が確保できる。

なお、本発明の沈降防止剤は成分的にろう付け用組成物中の有機バインダと共通する場合があるが、後述の実施例などに示すように、沈降防止剤を構成する共重合体の平均分子量は有機バインダのそれより大きく、この平均分子量の大きさが適正なチキソトロピー粘性付与の担保となっている。

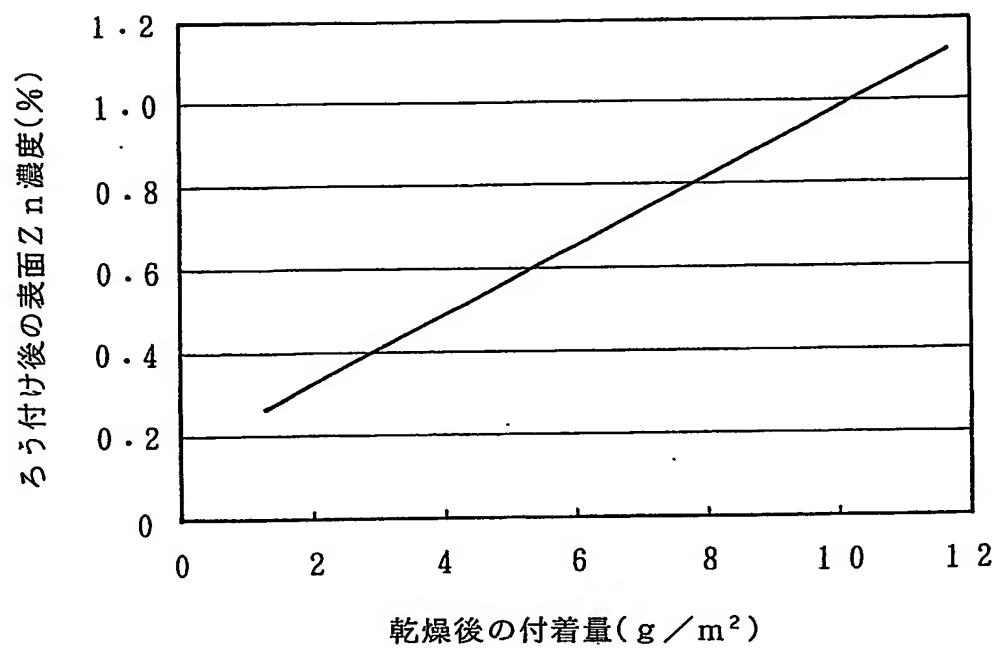
## 請求の範囲

1. 亜鉛系フラックスと有機バインダを含有する水系アルミニウムろう付け用組成物において、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸エステル系の共重合体エマルジョンを沈降防止剤として、ろう付け用組成物100重量%中に0.03~1.50重量%含有させて、EH型粘度計による25℃での回転数10rpmの粘度の対数値を同回転数100rpmでの粘度の対数値で除したチキソトロピー値を1.01~1.20に調整することを特徴とする水系アルミニウムろう付け用組成物。
2. 亜鉛系フラックスが、K-Zn-F系のZnフッ化物であることを特徴とする請求項1に記載の水系アルミニウムろう付け用組成物。
3. 金属ケイ素粉末をろう材として含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の水系アルミニウムろう付け用組成物。
4. 亜鉛と、有機バインダ又は沈降防止剤中のカルボキシル基との反応を抑制する反応抑制剤を含有することを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の水系アルミニウムろう付け用組成物。
5. 反応抑制剤が、120℃~200℃の沸点を有するアミノアルコール類であることを特徴とする請求項4に記載の水系アルミニウムろう付け用組成物。
6. 請求項1~5のいずれか1項に記載のろう付け用組成物をアルミニウム部材に塗布して乾燥し、ろう付け用組成物中の乾燥残差成分をアルミニウム部材表面に固着させたことを特徴とするろう付け用組成物を塗布したアルミニウム部材。
7. ろう付け用組成物の塗膜の平均厚さが2~15μmであり、且つ、最大厚さが30μm以下であることを特徴とする請求項6に記載のろう付け用組成物を塗布したアルミニウム部材。
8. 亜鉛系フラックスの平均粒径が30μm以下であることを特徴とする請求項6又は7に記載のろう付け用組成物を塗布したアルミニウム部材。
9. 請求項6~8のいずれか1項に記載のろう付け用組成物を塗布したアルミ

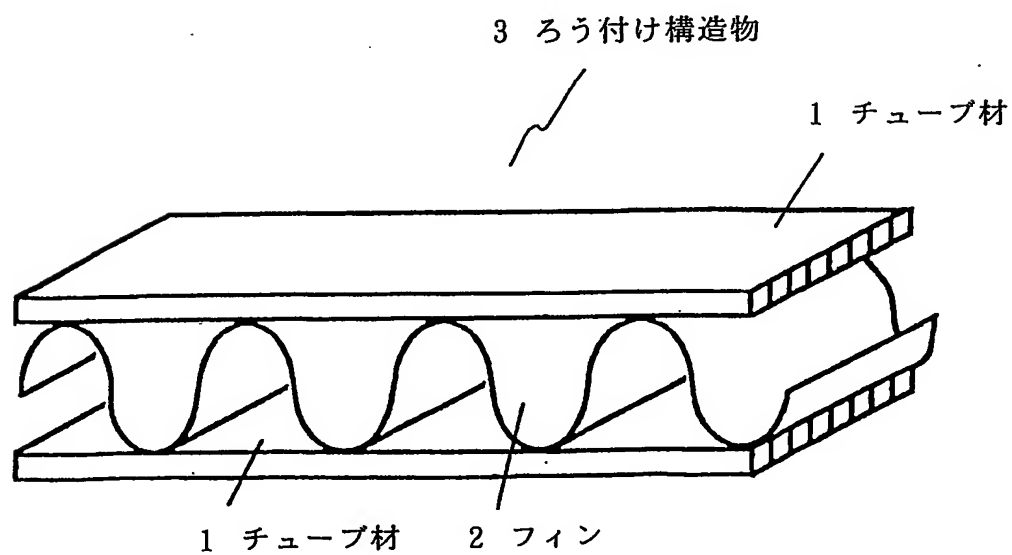
ニウム部材を所定構造に組み立て、ろう付け温度に加熱し、アルミニウム部材の表面に亜鉛拡散層を形成することを特徴とするアルミニウムろう付け方法。

10. 請求項9のアルミニウムろう付け方法により製造された自動車車載用熱交換器。

## 第 1 図



## 第 2 図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/JP03/07604

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> B23K35/363, 1/19

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>7</sup> B23K35/363, 1/19

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1029630 A1 (MARIMA CHEMICALS, INC.), 23 August, 2000 (23.08.00), & US 6234381 B1 & JP 2000-153393 A	1-10
P, A	JP 2003-10964 A (Denso Corp.), 15 January, 2003 (15.01.03), (Family: none)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
08 September, 2003 (08.09.03)

Date of mailing of the international search report  
24 September, 2003 (24.09.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B23K35/363、1/19

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B23K35/363、1/19

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 1029630 A1 (HARIMA CHEMICAL S, INC.) 2000.08.23 & US 6234381 B1 & JP 2000-1533 93 A	1-10
PA	JP 2003-10964 A (株式会社デンソー) 2003. 01.15 (ファミリーなし)	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.09.03

国際調査報告の発送日

24.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

木村 孔一



4K

8315

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**